

专家论坛 SPECIAL REPORT

橡胶助剂业三大差距亟待提升

金 霖

(中石化南京化工厂, 江苏 南京 210038)

1 背景资料

橡胶助剂是橡胶工业重要的辅助原料, 从国际权威机构统计数据可以看出, 目前我国已成为全球主要的橡胶消费国之一, 年消费橡胶数量占全球总消费量的 16%。在橡胶工业中轮胎工业占支配地位。2003 年, 我国轮胎产量为 16134 万套, 其中子午线轮胎产量为 4940 万套, 居世界第二位, 约占全球总产量的 11%, 其中 25% 的产品出口到世界各地。近年来我国汽车工业呈现超高速发展势头, 2000 年国内汽车产量为 220 万辆, 2003 年产量达到 449 万辆, 远远超过我国汽车工业制定的“十五”发展规划。随着汽车工业的快速发展和我国作为全球轮胎的生产基地, 尤其是高性能子午线轮胎的大规模生产, 使我国橡胶助剂迎来良好的发展机遇。可以预计, 我国橡胶助剂将成为继染料工业之后又一个在世界市场上占举足轻重地位的精细化工领域。尽管我国橡胶助剂工业呈现了良好的发展前景, 但是与国内外轮胎工业的迅猛发展对助剂的高要求相比仍存在一定差距, 橡胶助剂业要做大做强任重而道远。从目前情况分析, 主要存在三大差距亟待缩小, 以满足国内汽车和轮胎业的发展需求。

2 主要差距与对策

2.1 清洁工艺开发与应用

我国橡胶助剂及中间体与国外发达国家相比, 在产品质量和规模上差距不大。现有差距主要表现在生产工艺技术落后, 环境污染严重。21 世纪是绿色环保世纪, 随着环保费用和压力越来

越大, 生产工艺的清洁程度将成为未来竞争的关键。目前国内橡胶助剂及中间体要加快以下清洁工艺开发与应用及新技术装置建设。

2.1.1 硝基苯法合成对氨基二苯胺

硝基苯法是近年来新开发的工艺, 本工艺成功的用硝基苯取代对硝基氯苯与苯胺缩合制备 4-氨基二苯胺, 其三废量比传统的甲酰苯胺路线减少 99%。孟山都公司开发的这一工艺因为环保经济, 曾获得 1998 年美国清洁工艺总统挑战奖大奖。国内山东圣奥与多家高校和科研机构进行合作, 成功开发了硝基苯法合成对氨基二苯胺技术, 并建成年产 2 万 t 工业化装置。采用新工艺生产成本比传统甲酰苯胺法每吨低 3000 元, 具有良好发展前景, 国内其他企业应加快开发步伐。

2.1.2 异丁烯氨化法合成叔丁胺

该法是叔丁胺生产中最符合原子经济清洁生产理念工艺, 目前国外 BASF、孟山都公司、罗姆—哈斯公司、拜耳公司、龙扎公司等十余家公司都拥有自己的专利技术。国内原料异丁烯供应充足, 其中关键是催化剂问题, 因此企业可与国内一些著名石油化工研究院联手进行开发, 或者可以引进国外技术。

2.1.3 间二异丙苯法合成间苯二酚

目前掌握该工业化技术的主要是日本住友和三井化学公司。随着我国石化业的发展, 建设年产 5000t 间二异丙苯氧化间苯二酚装置的原料可由国内供应。目前上海石油化工研究院正在开发此项技术。

2.1.4 丙酮一步法合成甲基异丁基酮

目前国外生产主要采用该工艺,国内研究开发多年,但是工业化应用不理想。国内可在原料来源方便地区,引进国外丙酮一步法合成技术,可以考虑引进美国伊斯曼公司、陶氏化学和荷兰的壳牌化学公司等公司的该项技术。

2.1.5 苯酚羟基化法合成对苯二酚

该法实际上主要用于生产邻苯二酚,国内经过 20 年努力,目前已经成功开发出苯酚羟基化合成邻苯二酚,并联合对苯二酚工艺。拥有该技术的单位有清华大学、化工研究总院、天津大学和南京工业大学。

另外硝基苯法合成促进剂 M;固体催化氧化合成促进剂 NS;固体酸催化合成防老剂 RD 等,国内也在研究开发之中,但是距离工业化尚有一定距离。上述技术尽管有些合成技术难度较大,但绝不能放弃研究和开发,一旦这些技术取得突破,将极大提升我国橡胶助剂的整体竞争力。

2.2 主导产品生产与应用

作为精细化工的一个门类,橡胶助剂业与其他精细化工领域的不同在于,品种相对集中,新品种开发与应用缓慢。目前国际市场上防老剂的主导产品之一是防老剂 4020,促进剂主导产品之一是 NS,这两大产品分别占国外防老剂和促进剂消费市场份额的 50% 和 45%。而目前我国这两个产品发展的很不理想,4020 合成催化剂落后,质量差、规模小,每年需要相当数量进口;TBBS 原料成本高、市场应用少等。仅这两个产品同国外同类产品的差距,就可以看出我国要成为世界橡胶助剂强国还有很长的路要走。但是我国这两个产品可以说是最具发展前景的产品,根据中国橡胶助剂工业“十五”规划数据显示 4020 和 TBBS 的需求量到 2005 年将分别为 0.88 万 t 和 0.5 万 t。而且随着合资轮胎进程加快,不仅国内汽车业需要高性能轮胎,而且大量高质量的轮胎出口国外,因此对高性能和国际通用的主导橡胶助剂需求量快速增长,预计 2005 年这两大主导橡胶助剂的国内消费量将超过“十五”规划的预测值。

橡胶防老剂 4020 合成是以氨基二苯胺和甲基异丁基酮为原料在氢气和催化剂存在下缩合得到,目前国内防老剂 4020 的合成技术研究较少,进展较小。其中两个问题是关键,一是催化剂制

备水平与国外相比差距较大,二是国外专利报道对氨基二苯胺在合成防老剂 4020 前可以使用一些碱金属或碱金属氧化物及其盐类进行处理,可以提高收率。另外国内防老剂 4020 单套装置规模较小,仅为年产 2000t,要尽快完善技术,建设年产 1 万 t 的生产线。

促进剂 NS,是以叔丁胺和促进剂 M 为原料合成,长期以来无法拓展国内市场,其主要问题被认为是:国内叔丁胺价格昂贵且供应较少,随着近年来叔丁胺生产开发加快,促进剂 NS 市场增长速度没有达到期望数值,究其原因:一是促进剂 NOBS 的性价比与 NS 相比有优势,二是国内生产企业不愿意轻易更换胶料配方。因此国内要从法规上限制易产生亚硝酸胺促进剂的使用,加大宣传推广力度,则促进剂 NS 全面打开市场将为期不远。

因此国内橡胶助剂行业加大投入资金和人力,进行这两个产品的技术提升已迫在眉睫,应引起国内企业高度重视。

2.3 产品复配开发与应用

20 世纪 90 年代以来,全球聚合物助剂发展的重要方向之一就是产品复合化和母粒化。橡胶助剂复配粒化,可以减少环境污染,方便橡胶加工业使用,提高产品质量。如国内主要橡胶助剂合资企业青岛莱茵、丹阳开普顿、昆山亚特曼等。近年来国外复合预分散橡胶助剂母粒进入中国后,其优点逐渐被中国企业认识和接受,另外我国相继引进多条子午线轮胎生产线,这些生产线都要求配套使用复合预分散橡胶助剂母粒,因此复合粒化橡胶助剂将成为行业应用的趋势。其实复配技术并不复杂,相当一部分是采用三元乙丙橡胶、EVA 与多种橡胶助剂借助物理混合与包覆,使几种助剂按一定比例混为一体,而形成橡胶母粒,充分发挥助剂复配效果,给橡胶加工工艺带来极大的方便。

加快橡胶助剂产品复配和粒化具有非常重要现实和社会意义。

一是促进我国橡胶助剂业全面升级换代,提高技术含量与国际接轨;

二是打破外商对中国市场的垄断状态,降低目前产品高昂的价格,促进我国橡胶加工业降低生产成本;

(下转第 17 页)

方面的应用在 20 世纪 90 年代已有所突破,打破了气相法白炭黑的一统天下。当时的超细白炭黑的平均粒径在 $3\sim 5\mu\text{m}$ 左右; SiO_2 含量在 95~98% 左右。而现在沉淀法超细白炭黑品种已有很大改进。首先,是平均粒径改进到 $0.1\sim 1.0$ 微米左右。第二是 SiO_2 含量达到 99% 以上。第三也是最重要的一点,是产品中不含硅凝胶,分散性大为改善。根据用户使用后及试验室测定的结果证明其补强效果完全可与气相法白炭黑媲美,从而可取代气相法白炭黑,而其售价仅为气相法的一半左右,这就为沉淀超细白炭黑进入硅橡胶应用领域提供了必须的条件。

由于分子结构的原因,硅橡胶分子间的作用力很弱,很难结晶。纯硅橡胶的物理机械强度很低,如拉伸强度只有 0.3MPa ,没有使用价值。必须经超细白炭黑补强后,其物理性能才能大幅度改善,拉伸强度达到 14MPa 。补强倍率达到 46 倍。是诸多橡胶中补强倍率最高的。不仅如此,其物理化学性也很优越,弹性好,耐高温,又耐低温($-30\sim 260^\circ\text{C}$);耐多次蒸煮而不老化;耐天候又耐臭氧,同时又表现出对人体的生理惰性。因此,常被用于制造人造脏器和各种医疗用品,食品加工器材、器具。除此以外,因它具有良好绝缘性而被用于制造高级电子、电工器材、器具等。然而,凡是使用硅橡胶制品的场合,都离不开用超细白炭黑作补强剂。

5 白炭黑在乳胶制品中的应用

近年来,由于乳胶制品生产过程很简单,设备又很轻便,生产劳动条件优于干胶,其制品的某些性能很优越。所以,随着生产工艺的不断改进,各

种新型添加剂,特别是白炭黑的使用,使其焕发了青春;产品质量明显提高,性能更为优良,用途日益广泛,在橡胶总用量中所占比重也日益增加。

由于白炭黑在乳胶制品方面的应用,目前已经普遍展开,使其产品外观美丽,透明质感强而不变色,既具有高强度,又有高弹性和耐老化的特点。

乳胶制品的生产过程中,由于加入了白炭黑,它的分散性、消泡性、触变性和增稠作用,使得加工工艺变得特别优良。

1. 表现为湿润性、分散性能良好,沉降速度慢,沉降物细腻而结构松软。

2. 由于白炭黑的 pH 值适中(接近中性)和消泡性,使生产中出现的泡沫产品大幅减少,成品率明显提高,更加有利工艺操作。

3. 由于白炭黑具有防粘性,使产品隔离效果好,无粘连现象,且透明质感强。

由于上述优点,用白炭黑作乳胶补强剂后,可大量用于制造计划生育制品,医用手套、胶管以及气球、橡皮筋等乳胶制品。目前,还有一些乳胶生产企业还存在对白炭黑的认识不足的问题,应该改变。相信随着行业的发展和观念的改变,白炭黑在乳胶工业上的应用将有大发展,生产出更多更好的产品满足人民生活 and 出口创汇的需要。

综上所述,白炭黑以其优良的物理化学性质,独特的内外结构,以及它在橡胶类制品中所显示的神奇功能,将会日益发展,取代炭黑作橡胶补强剂的主导地位。

参考文献:略

(上接第 11 页)

三是提高我国橡胶制品产品质量,改善操作环境,优化生产工艺并节约能源等;

四是加快推进我国橡胶助剂及加工业绿色化进程,促进了橡胶加工业可持续发展。

3 结束语

随着我国汽车工业的快速发展,我国橡胶及

橡胶助剂迎来极好的发展机遇。经过多年的生产与提高,我国橡胶助剂工业已有相当的工业基础,加之橡胶助剂作为附加值和技术含量并不是很高的精细化学品领域,只要我们加快技术开发与完善,尽管缩小一些关键产品与技术上的差距,可以预计未来五年到十年后,我国橡胶助剂工业将会成为世界上主要的生产与供应国。